

简报

2020年 第2期



精细化工国家重点实验室
大连理工大学

STATE KEY LABORATORY OF FINE CHEMICALS
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

专题报道

热烈祝贺彭孝军院士被授予辽宁五一劳动奖章

<http://chemeng.dlut.edu.cn/info/1007/7135.htm>

2020年4月29日，辽宁省召开2020年辽宁五一劳动奖表彰大会，深入贯彻落实习近平总书记重要讲话和指示批示精神，隆重表彰全省各行各业、各条战线先进集体和先进个人，大力弘扬劳模精神、劳动精神、工匠精神和新时代辽宁精神，努力在决战决胜全面建成小康社会伟大实践中当先锋、作表率。省委书记、省人大常委会主任陈求发出席会议并讲话。省政协主席夏德仁出席会议。会上，大连理工大学化工学院院长、精细化工国家重点实验室主任彭孝军院士被授予辽宁五一劳动奖章。



彭孝军，大连理工大学教授，中国科学院院士。1962年生，1982年毕业于大连工学院化工系，1986年和1990年在大连理工大学精细化工专业获得硕士和博士学位。1990-1992年为南开大学有机化学专业博士后。随后回到大连理工大学任教至今。2001-2002年间在瑞典斯德哥尔摩大学有机化学系和美国西北大学化学系做访问学者。2007年获得国家杰出青年科学基金，2008年被评为全国化工优秀科技工作者，2016年获全国优秀科技工作者荣誉称号。作为第一完成人，获2013年国家自然科学二等奖和2006年国家技术发明二等奖。2015年起连续多年入选全球“高被引科学家”。2017年当选中国科学院院士。

现任大连理工大学化工学院院长、精细化工国家重点实验室主任，国务院学科评议组成员，中国染料标准化技术委员会副主任，国际标准化组织影像技术委员会成员。长期从事精细化工领域研究。构建了耐候性彩色喷墨打印染料自有技术体系，使多年垄断中国打印墨盒市场的国外品牌被逐步挤出中国市场，产品大规模出口，为我国打印耗材从被国外垄断，发展到国际大国，做出了重要贡献；发明了具有靶向功能的血液细胞荧光探针，实现了各类血液细胞的分类计数，用于高端五分类血液细胞分析系统大规模产业化，产品进入国内3100多家、国外94个国家的2300多家医疗机构应用，有力推动了我国在血细胞分析系统从国内空白到国际一流的跨越。

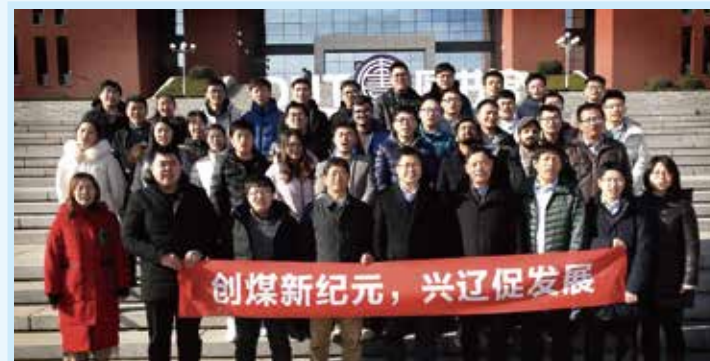
煤炭资源高效洁净利用团队喜获2019年度“辽宁青年五四奖章集体”荣誉称号

<https://www.dlut.edu.cn/info/1253/23055.htm>

近日，共青团辽宁省委发布了2019年度“辽宁青年五四奖章集体”的表彰决定，大连理工大学煤炭资源高效洁净利用团队获此荣誉，全省仅有10个集体获此殊荣。



精细化工国家重点实验室(大连理工大学) State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology



这支由我校化工学院梁长海教授带领，由数十名青年教师、30名博士、70名硕士组成的，平均年龄只有28岁的年轻团队，10年时间里在煤炭热解、油气清洁转化、煤基碳材料和精细化学品合成等领域，数次打破国外技术垄断、填补国内空白，如首次实现催化精馏-加氢提质耦合技术工业化应用、建成我国首套脱硝脱汞一体化工业装置、首套C9石油树脂连续催化加氢装置等，成为国内领先、国际一流的煤化工团队。他们以科技强国为己任，将10余项科研技术应用于节能环保、脱贫攻坚的主战场，相关成果荣获中国发明专利优秀奖、辽宁省技术发明一等奖、日内瓦国际发明专利展金奖等国内外多项技术发明及自然科学奖。同时，作为一支高校的科研团队，梁长海教授始终把立德树人作为重要的使命与责任，“人才是最大的生产力，要让年轻教师们不怕苦、不懈怠，我们自己就要以身作则。”团队中的青年科技骨干多次获得国家级、省部级和大连市优秀人才支持计划。

五四精神，传承有我！煤炭资源高效洁净利用团队，让我们国家的煤成为熠熠生辉的“宝贝”，接力棒就在年轻人的手中！

科研进展

肿瘤诊疗领域取得突破性进展

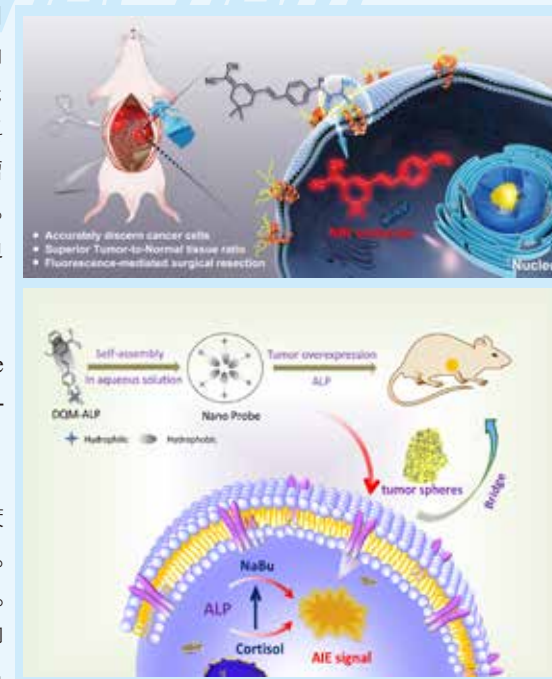
我国染料产业将进入以结构调整、产品升级、绿色发展为主要特征的高质量发展新时期。作为典型的高附加值精细化学品，生物医用染料可应用于荧光标记、体外诊断、疾病治疗等领域。尤其在肿瘤的荧光诊断和治疗上，功能染料发挥着重要作用。近日，彭孝军院士团队在肿瘤的荧光诊断和治疗领域取得了系列突破性进展，推动了高性能肿瘤诊疗用功能染料的发展。

(1) 高信噪比癌细胞识别染料用于肿瘤荧光手术：

恶性肿瘤的复发主要是由于手术切除不彻底所致。在临床上由于缺乏明确区分正常组织和肿瘤组织边界范围的有效手段，外科医生难以发现和准确切除微小转移性肿瘤病灶。因此，开发高信噪比识别肿瘤组织可激活的荧光染料显得尤为迫切。彭孝军院士团队近期与韩国梨花女子大学化学与纳米科学系Juyoung Yoon院士团队合作，基于氨基肽酶N（CD13/APN）介导恶性肿瘤的进展、侵袭和转移特异性生物标志物，设计合成了新型可激活荧光染料。该染料能够精准高信噪比地区分正常细胞和癌细胞、正常组织和癌组织。通过简易喷洒，染料对直径小于1毫米的肿瘤转移病灶呈现出优异的识别能力，可以引导手术对肿瘤的精准切除。为临床上荧光手术的顺利开展提供强有力的工具。该工作以全文形式近期发表在《美国化学会志》上（Aminopeptidase N Activatable Fluorescent Probe for Tracking Metastatic Cancer and Image-Guided Surgery via in Situ Spraying, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 6381-6389）。

为进一步克服染料聚集荧光淬灭和提高染料在肿瘤细胞的滞留时间，彭孝军院士团队和Juyoung Yoon院士团队合作采用配对的两亲性结构设计策略，通过自组装制备了用于碱性磷酸酶（ALP）活性成像的AIEgen纳米染料。当癌细胞过表达ALP与纳米染料作用后，产生聚集体释放出强的AIE荧光。该工作首次可视化观察了丁酸钠和皮质醇刺激对肿瘤细胞碱性磷酸酶活性的上调作用。染料能够渗透到与临床相关的HeLa肿瘤球和HepG-2瘤球体中，在双光子显微成像平台上以高空间分辨率对ALP活性进行空间异质性成像，为亚毫米级肿瘤的发生提供荧光引导识别。该研究成果近期发表在《德国应用化学》（An Activatable AIEgen Probe for High-Fidelity Monitoring of Overexpressed Tumor Enzyme Activity and Its Application to Surgical Tumor Excision. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, DOI: 10.1002/anie.202001675）。

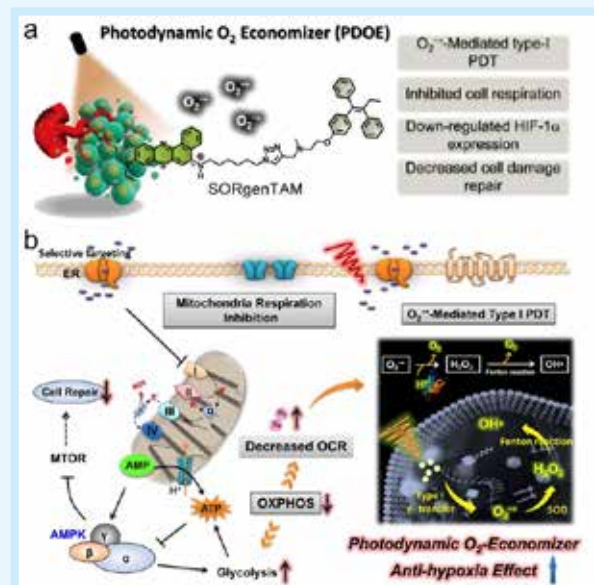
以上两篇文章第一作者是大连理工大学博士毕业生李海东（现为韩国梨花女子大学博士后）。



(2) 低氧依赖光敏染料用于缺氧环境下肿瘤光动力治疗

目前临床光动力治疗药物多基于 Type-II 光敏化机制, 该机制的高氧依赖特性导致 PDT 对乏氧实体瘤治疗效果十分有限。因此, 如何实现诊疗光敏剂在乏氧实体瘤内部发挥良好治疗效果仍旧是 PDT 在临床推广应用中所面临的主要挑战。彭孝军院士团队和韩国高丽大学化学系 Jong Seung Kim 院士团队合作开发的“Photodynamic O₂-Economizer (PDOE)”策略很好的弥补了上述缺憾。通过将光敏剂分子与临床药物雌激素受体拮抗剂他莫昔芬共价连接, 构建了首例具有双重 O₂ 节约性能的小分子光敏剂 SORgenTAM, 实现了对乏氧实体瘤的高效光动力治疗。染料分子进入细胞后, 可作用于细胞呼吸电子转移链 Complex I 蛋白, 阻断线粒体的氧化磷酸化, 进而降低癌细胞对内源性氧气的消耗, 节约 O₂; 另一方面, 光激发后, 光敏剂可参与 Type I 光敏化反应高效产生 O₂⁻, 并在细胞内超氧歧化酶作用下触发氧循环级联反应, 进而显著降低光敏剂对氧气的高依赖性。这一成果近期发表在《美国化学会志》上 (Unimolecular Photodynamic O₂-Economizer To Overcome Hypoxia Resistance in Phototherapeutics. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 5380-5388)。文章第一作者是大连理工大学博士毕业生李明乐 (现为韩国高丽大学博士后)。

上述研究工作得到了国家自然科学基金、基金委群体项目、NSFC- 辽宁联合基金和韩国国家研究基金的大力支持。

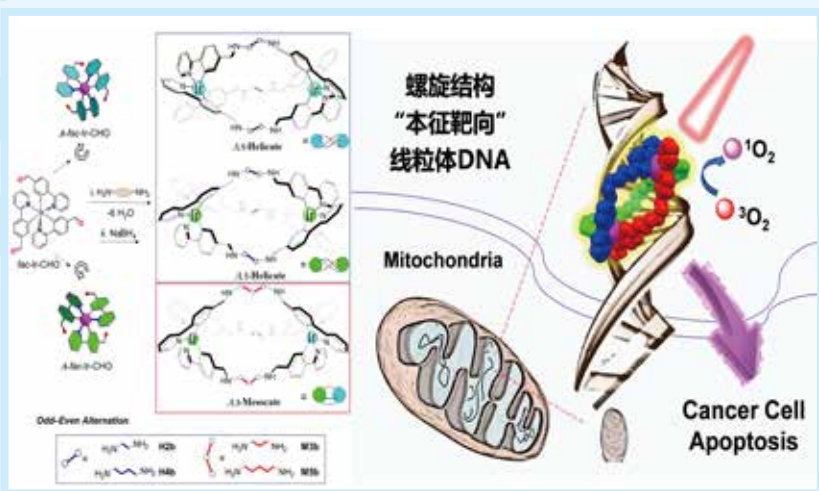


金属 - 有机三螺旋结构本征靶向线粒体 DNA 光动力癌症治疗试剂研究新进展

癌症是一类严重危害人类生命健康的疾病。我国每年新发癌症病例超过 350 万, 死亡病例超过 200 万。由于传统外科手术治疗后患者还要承受化疗、放疗的痛苦, 因此探寻新型精准有效治疗癌症手段具有重大意义。光动力学疗法 (Photodynamic therapy, PDT) 是用光敏药物和激光活化治疗肿瘤疾病的一种新方法, 其原理是利用光敏材料在特定光激发下产生的活性氧物种杀死癌细胞, 具有“光到病除”等优点。与使用毒性光源的放疗和使用细胞毒药物的化疗不同, 光动力学疗法中光敏剂分子是无毒且良性的, 消灭癌细胞时并不会损伤正常细胞。但是由于单线态氧寿命短 (0.04-3 μs), 扩散距离有限 (0.01-0.155 μm), 因而其光动力治疗效果通常不够理想。如何通过分子空间构型设计, 使其与生物体内关键物质, 如 DNA 直接的接触, 是提升其 PDT 效果的重要科学问题之一。

近日, 段春迎教授团队首次开发双核 Ir(III) 三螺旋超分子组装体光动力治疗试剂用于相关癌症的高效治疗。从晶体学工程出发, 首先预合成修饰有醛基的 fac-Ir(ppy)₃ 构筑块, 进一步与具有不同长度的线型二胺分子进行缩合, 利用二胺连接体的偶奇效应, 可控获得具有不同长度和立体构型的双核 Ir(III) 金属 - 有机三螺旋结构。进一步将亚胺基团还原成氨基, 得到系列光稳定性好的三螺旋结构。该类螺旋结构具有非常优异的磷光发射能力 (Φ_{PL}: 93.5%~99.3%) 和单线态氧生成效率 (Φ_s: 30%~33%)。作者系统研究三螺旋结构的立体构型、螺旋链的长度对癌细胞中线粒体 DNA 结合作用的影响。分子对接模拟计算结果表明, 具有特定长度的非手性螺旋结构能够嵌入 DNA 分子小沟槽内部, 表现出更强的结合作用。用 30 毫瓦每平方厘米的白光照射 10 分钟便可杀死 97% 以上的癌细胞, 显示出优异的光动力癌症治疗效果。这种无需额外引入靶向基团, 利用螺旋结构本征靶向 DNA 分子的特性, 使开发此类光动力治疗试剂具有很大的实际应用前景。

相关成果近期发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 6420-6427 上。文章第一作者为大连理工大学博士后李学召和博士生吴金国, 通讯作者为何成教授和段春迎教授。该工作得到了国家自然科学基金青年项目、NSFC- 辽宁联合基金重点项目, 中荷国际交流项目和大连理工大学的大力支持。

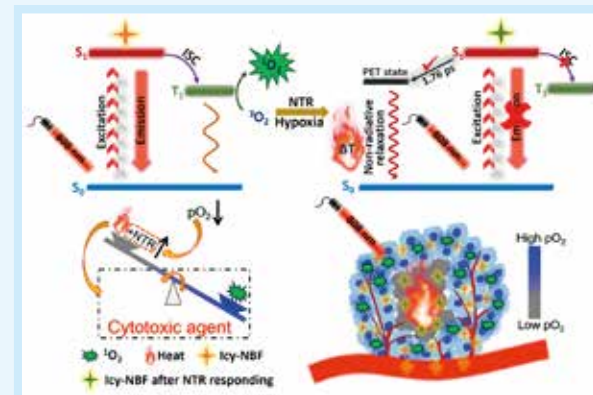


基于氧气含量调节激发态失活过程的光敏剂用于肿瘤智能光疗

光疗 (Phototherapy) 作为一种新型的癌症治疗方式, 由于其无耐药性、创伤小等优点, 已成为一种能够有效杀死癌细胞和提高临床效果的微创癌症治疗方法。光疗包括光动力疗法 (Photodynamic therapy, PDT) 和光热疗法 (Photothermal therapy, PTT)。对光动力治疗来说, 氧气是产生细胞毒性物质单线态氧的重要组成成分, 肿瘤乏氧处不利于光动力治疗; 对光热治疗来说, 氧气是应用光热转换效率的一个重要因素, 富氧处光热转换效率容易降低。

樊江莉教授团队提出了一种新颖的策略, 开发了一例基于氧气含量调节激发态失活过程的近红外光敏剂 (Icy-NBF)。肿瘤氧气含量的降低会诱导细胞内硝基还原酶的表达增多, Icy-NBF 会与硝基还原酶 (NTR) 发生特异性响应, 含芳硝基的基团经还原后脱除, 得到分子 Icy-NH₂ (整个过程如图所示)。在整个催化还原过程中, 光敏剂的激发态失活过程也发生了变化。对于光敏剂 (Icy-NBF), 在 808 nm 光照射下, 激发态失活过程为辐射跃迁和与氧气的能量转移。对于 Icy-NH₂, 激发态失活过程主要归因于光诱导电子转移引起的非辐射弛豫。由此, 光敏剂 Icy-NBF 可以在肿瘤有氧处进行氧气敏化产生的单线态氧进行光动力治疗, 也可在乏氧处转化为 Icy-NH₂, 对乏氧肿瘤进行不需要氧气的光热治疗。与 FDA 批准的临床光敏剂 ICG 相比, Icy-NBF 从氧气敏化和光热转换两方面均提高了对光子的利用。在细胞光疗评估中对有和乏氧癌细胞均表现出优异的抗癌效果, 并最终在肿瘤活体治疗中, 将肿瘤完全抑制甚至消除。这项研究为未来开发高效光子利用的光疗用光敏剂提供了具有指导性的分子设计策略。

相关成果发表于 *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1510-1517。文章第一作者是博士研究生赵学泽, 通讯作者为樊江莉教授, 以上工作得到了国家杰出青年基金、基金委群体项目、NSFC- 辽宁联合基金的大力支持。

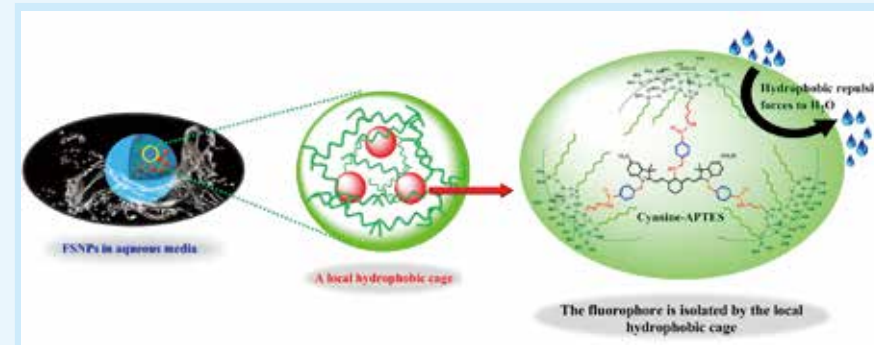


提升光子利用效率的近红外光敏剂工作原理示意图

双管齐下：分子工程与纳米材料改性的组合新策略，攻克有机荧光染料在水性介质中的 ACQ 和荧光漂白的难题

近红外荧光染料被广泛应用于深层组织及活体荧光成像研究中。然而, 传统近红外有机染料在水性环境中普遍存在发光亮度低和光稳定性差的缺陷, 因为有机染料在水中极易发生聚集荧光淬灭 (Aggregation-caused quenching, ACQ) 现象, 并且在生物荧光成像或肿瘤的光动力治疗过程中, 光激发产生的活性氧可能对染料本身造成不可逆的荧光漂白 (Photobleaching)。这两个问题降低了生物荧光成像质量和肿瘤光动力治疗 (Photodynamic Therapy, PDT) 效果。

彭孝军院士团队宋锋玲老师一直致力于有机荧光染料和荧光纳米粒子的光物理现象、及其在生物荧光成像等生物医学领域的创新应用研究。在最近的研究中, 他们基于前期工作 (*J. Mater. Chem. B*, **2017**, *5*, 5278; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 25750; *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 14522), 提出了基于分子工程和纳米材料改性的组合新策略 (如图), 双管齐下, 攻克了传统有机荧光染料在水性介质中的 ACQ 和荧光漂白的难题, 实现了 FSNPs 在肿瘤细胞内长时间、高亮荧光成像和稳定的 PDT 过程。即通过分子工程策略对共价掺杂的近红外氨基菁染料进行分子结构优化设计、并结合纳米材料改性策略在 FSNPs 内部构建“纳米疏水笼”结构提供了一个相对非极性微环境, 来同时攻克 FSNPs 发生在水性介质中的上述缺陷。研究人员通过改性的反相微乳液法制备了一系列掺杂不同结构菁染料和正辛基三乙氧基硅烷 (OTES) 改性的 FSNPs。通过对其在水中荧光寿命、相对荧光强度和抗光漂白等光物理性能的系统分析, 验证了增加染料分子中共价掺杂锚定位点和位阻基团数量、以及 OTES 构建的“纳米疏水笼”结构对强化 FSNPs 光物理性能的积极作用。即通过增加共价掺杂锚定位点和位阻基团数量使得染料分子在纳米粒子内部运动受限而减少非辐射跃迁能量衰变, 同时又避免了因π-π堆积而导致的 ACQ 现象。于此同时, 利用 OTES 分子内烷基链的疏水特性构建的“纳米疏水笼”结构为掺杂的染料分子提供了一个相对的非极性微环境, 进而抑制外部水分子渗透而不会阻碍氧气分子的自由扩散, 避免了染料通过电子转移途径产生的 ROS 对其光氧化而导致的光漂白现象。最终的实验结果表明: FSNPs 相比于自由染料在水溶液中有 12.3 倍的荧光强度提升和增强



FSNPs 内部有机荧光染料的封装方式和“纳米疏水笼”结构

的抗光漂白能力,并在肿瘤细胞荧光成像过程中经过连续激光扫描 300 秒后仍保留有 90.1% 的初始荧光强度。最后在 2D 和 3D 肿瘤细胞模型的 PDT 过程中也表现出极佳的 PDT 稳定性。因此,这种组合策略为合理调控 FSNPs 内部微环境及强化光物理性能、开发高性能 FSNPs 提供了新思路!

该研究成果以 Research Article 形式发表在国际学术期刊 *ACS Central Science* 上(<https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00071>)。大连理工大学博士研究生焦龙为文章的第一作者,宋锋玲教授为通讯作者,以上工作得到了国家自然科学基金和山东省生态化工协同创新中心人才基金的支持。

有机定形相变储能材料领域取得新进展

有机相变储能材料具有储能密度大、相变温度易于调节、过冷度小等优点,在太阳能热利用、建筑节能等热能利用领域具有显著优势。近日,精细化工国家重点实验室“染料、光转换与生物质材料研究团队”的唐炳涛教授在 2019 年工作基础上(*J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 8521; **2019**, 7, 14319; **2019**, 7, 21371; **2019**, 7, 22218; **2019**, 7, 26385; *Applied Energy* **2019**, 235, 846; **2019**, 237, 83),在电驱、光驱有机定形相变储能材料研究方面取得新进展。

(1) 指导的博士生 MM Umair,以中空碳纤维构成的三维网络结构为支撑骨架,负载相变石蜡,得到的复合定形相变材料具有优异的相变储热特性,且长碳纤维导电网络的存在,赋予复合材料高效的电-热转换与存储能力,为制备能量转换定形相变复合材料提供了新思路,相关结果发表于 *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, 1393-1401。

(2) 与吕荣文教授共同指导的直博生张宇昂,在前期基础上(*AIChE Journal*, **2018**, 64, 688),设计合成了还原氧化石墨烯负载氧化铁的复合材料($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO}$)。 Fe_2O_3 在 RGO 全波段可见光吸收的基础上增加了 350-560nm 处的选择性吸收,其光致激发后,激发态迅速被 RGO 猝灭,从而实现能量快速转移与光热转换,赋予材料优异的可见光捕集与光热转换能力。将之应用于光驱相变材料体系及海水淡化实验,均展现出优异的光热转换性能,应用前景广阔。该研究为制备可见光有效捕集与光热转换材料提供了新思路,相关成果发表于 *AIChE Journal*, **2020**, DOI: 10.1002/aic.16975。

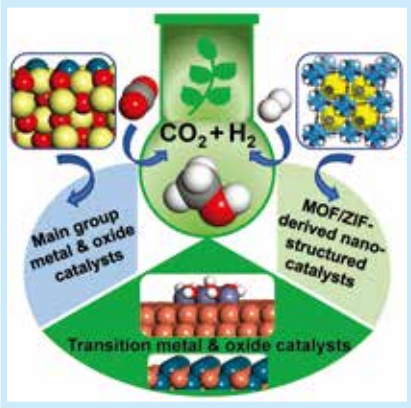
以上工作得到了国家自然科学基金、辽宁省高等学校创新人才支持计划、大连理工大学星海杰青基金的支持。

“CO₂ 催化转化”新进展

利用可再生能源从水中得到氢,并利用高效、高选择性催化剂将温室气体 CO₂ 转化为清洁燃料和化学品,对缓解 CO₂ 对气候变化带来的负面影响和减少对化石能源的依赖具有重要意义。最近,郭新闻教授团队与美国佐治亚理工学院姜潇博士、美国莱斯大学 Thomas P. Senftle 教授、美国哥伦比亚大学陈经广教授等合作,针对 CO₂ 催化加氢制醇和烃类液体燃料开展了系列研究,取得了一系列创新性研究成果,相关成果发表在化学及催化领域国际顶级期刊 *Chemical Reviews*、*Advances in Catalysis*、*Journal of Catalysis* 和 *ACS Catalysis* 上。

1) CO₂ 催化转化制甲醇综述

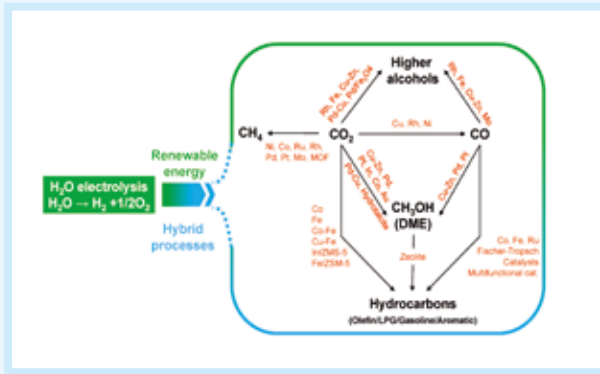
甲醇是一种重要化工原料,可作为内燃机和燃料电池的燃料,也可作为生产化学品和燃料的平台分子。通过多相热催化将 CO₂ 与 H₂ 转化为甲醇是一种颇具前途的方法,在过去的几十年里受到了广泛的关注。近年来,研究人员在金属、金属氧化物、金属间化合物等类型催化剂的开发、及其在 CO₂ 制甲醇领域取得了重要进展。此外,利用纳米材料的催化特征,可以有效调控催化剂的组成和表面结构,制备具有优势的催化新材料。近年来,通过研究者的不断努力,在催化材料研发上已经取得了长足进步,但现有催化材料在反应速率和稳定性方面仍需进一步提高。最近,郭新闻教授团队与美国佐治亚理工学院姜潇博士合作,针对 CO₂ 加氢合成甲醇反应中催化剂性能、催化剂结构-活性关系、理解反应机理和确定



设计改进催化剂的关键模拟参数的重要性进行了系统的综述,发表在 *Chemical Reviews* (Xiao Jiang¹, Xiaowa Nie^{1,*}, et al. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>).

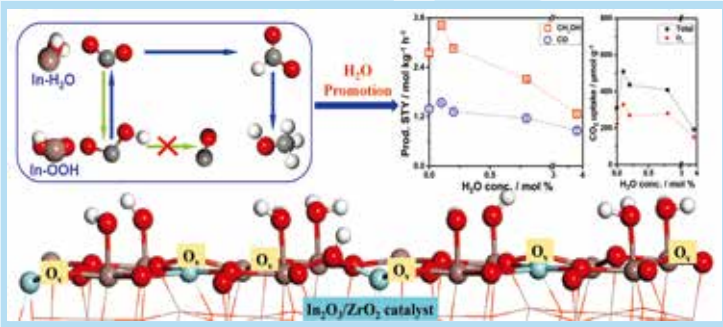
2) CO₂ 催化转化制醇和烃类综述

CO₂ 加氢催化转化在合成烃类和高碳醇产品方面也具有重要应用。该领域目前存在的关键科学问题是如何采用有效的催化剂和反应工艺使 CO 和 CH₄ 产品最小化,并选择性促进 CO₂ 在较低温度下转化为醇类,特别是转化为具有热力学优势的高碳醇。基于过去十年来金属基催化剂的研究成果,郭新闻教授团队与美国佐治亚理工学院姜潇博士合作综述了多相催化 CO₂ 加氢制醇和烃类的研究进展。综述了近年来在探明影响 CO₂ 转化活性和选择性的关键因素如金属类型、载体和催化剂组成配比等方面的研究进展以及对反应途径和催化剂构效关系的认识。在此基础之上,为 CO₂ 加氢领域提出了潜在的研究方向和待解决的关键科学问题:需要提高对催化活性相、活性位点和反应机理的深入认识,也需要加强在节能二氧化碳转化和利用方面的创新催化过程研发。该综述文章发表在 *Advances in Catalysis* (Xiaowa Nie¹, Wenhui Li¹, et al. Recent Advances in Catalytic CO₂ Hydrogenation to Alcohols and Hydrocarbons. *Adv. Catal. (Review)* **2019**, 65, 121-233)。



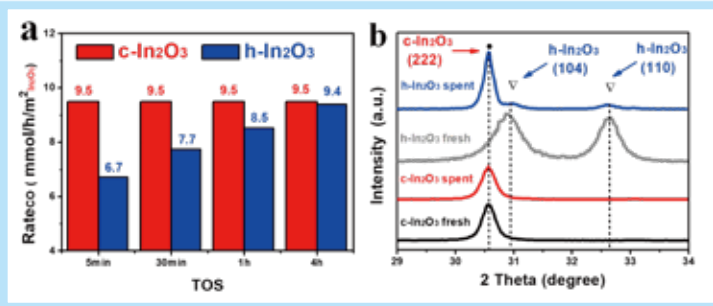
3) CO₂ 催化转化制甲醇研究新进展

氧化铟(In₂O₃)基催化剂在催化 CO₂ 加氢制甲醇方面具有优异的性能。最近,郭新闻教授团队与美国佐治亚理工学院姜潇博士合作,采用催化实验结合密度泛函理论计算的方法,系统地研究了 H₂O 对 In₂O₃/ZrO₂ 催化 CO₂ 加氢制甲醇反应活性和选择性的影响。研究发现,在原料气中加入适量的 H₂O (0.1 mol%) 可以显著促进 CH₃OH 的生成(约 20%),同时提高甲醇选择性。利用 STEM/EDS 和 CO₂-TPD 表征证实了 In-Zr 组分在额外的 H₂O 及 H₂O 诱导的氧空位存在下的强相互作用,使得 CO₂ 的吸附量得到显著提高。XPS 分析显示,InOOH 的形成是由于 H₂O 的加入,而且此物种可能与加入 H₂O 促进 CH₃OH 生成有关。密度泛函理论计算揭示了表面水存在对 InOOH 物种形成的影响及其与 CH₃OH 生成活性的相关性。计算结果表明,加入 H₂O 可以促进表面 InOOH 的形成,通过降低 COOH* 中间体稳定性抑制 CO 的形成,通过形成 HCOO* 中间体促进 CH₃OH 的生成。然而,添加过量的 H₂O 会导致 In 物种的聚合,从而减少 In⁰ 物种,不利于 H₂ 的解离。这些结果揭示了 H₂O 在甲醇合成中的关键作用,并为额外加入 H₂O 如何通过调节 In₂O₃/ZrO₂ 催化剂表面来促进 CO₂ 转化为 CH₃OH 的机制提供了新线索和研究基础。相关工作发表在 *Journal of Catalysis* (Xiao Jiang¹, Xiaowa Nie^{1,*}, et al. A Combined Experimental and DFT Study of H₂O Effect on In₂O₃/ZrO₂ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *J. Catal.* **2020**, 383, 283-296)。



4) CO₂ 催化转化逆水气变换反应研究新进展

了解催化剂的结构与催化活性之间的关系对于开发性能优良的新型催化剂至关重要。最近,郭新闻教授课题组与美国莱斯大学 Thomas P. Senftle 教授合作,采用催化实验结合密度泛函理论计算的方法研究了不同晶相 In₂O₃ 催化剂在逆水气变换(RWGS)反应中的性能。研究发现,在反应条件下 In₂O₃ 的相变引起催化活性发生变化。当反应温度低于 350℃时,立方型 In₂O₃(c-In₂O₃) 的 RWGS 速率高于六方相(h-In₂O₃),这是由于立方型 In₂O₃ 使 H₂ 解离吸附增强,有利于氧空位的形成,并且在氧空位上吸附和活化 CO₂ 的能力增强。当反应温度高于 450℃时,h-In₂O₃ 的活性随时间的推移而逐渐增加,这是由于 h-In₂O₃ 向 c-In₂O₃ 的晶相转变引起的。原位 XRD 实验表明,h-In₂O₃ 先被 H₂ 还原,然后被 CO₂ 氧化成 c-In₂O₃。这些发现揭示了晶相在催化 RWGS 反应中的重要性,为理解和设计高效 RWGS 催化剂提供了新线索。相关工作作为封面发表在 *ACS Catalysis* 上,王建洋博士为第一作者,美国莱斯大学 Chun-Yen Liu 为共同一作。(Jianyang Wang¹, Chun-Yen Liu¹, et al. Variation in In₂O₃ Crystal Phase Alters Catalytic Performance toward the Reverse Water Gas Shift Reaction. *ACS Catal.* **2020**, 5, 3264-3273)。



煤热解过程孔隙结构演变模型研究进展

煤热解是煤热转化过程的基本阶段，热解过程形成的半焦孔隙结构影响后续反应，尤其是半焦比表面积会直接影响焦油的二次裂解与半焦反应活性，是煤热解过程固体产物关键特性参数。不同煤种热解过程孔隙结构变化差异很大，即使是相同煤在不同热解条件下半焦比表面积的差别也可达到 200m²/g 以上。相关煤转化过程的仿真与模拟缺少可以定量预测热解过程孔隙结构变化并能反应加热条件影响机理的热解模型，制约了人工智能与在线仿真等技术在煤转化中的应用，限制了煤转化技术开发。

胡浩权教授课题组与美国杨百翰大学合作，在杨百翰大学开发的化学渗透热解（CPD）模型基础上，对煤热解过程孔隙结构演变模型进行了持续研究，逐步揭示了煤热解过程孔隙结构演变与煤有机大分子网络结构变化间的关联关系，以及颗粒内压力、塑性变形、矿物质熔融等物理变化的影响，相关研究成果被国际同行评价为 CPD 模型重要发展分支之一（*Fuel* **2020**, 271, 117620; *Energy Fuels* **2019**, 33, 12123-12153），并被国际科技图书原图引用（*Process Chemistry of Coal Utilization, United States: Elsevier Science Publishing Co Inc*, **2019**, 265-266）。前期研究基本建立了预测煤的中低温快速热解过程半焦比表面积计算模型，但模型在高温条件下与实验吻合较差，不能预测热解程度较为完全时，半焦比表面积下降趋势。

在前期研究的基础上，根据煤热解过程中煤有机大分子网络相关结构变化总是伴随脂肪结构分解的基本规律，揭示了煤热解过程半焦表面积变化原理：热解前期随着脂肪结构分解，煤有机大分子网络结构内部微孔与外界联通，形成吸附孔位，半焦比表面积增加；热解后期随着作为吸附孔位附着主体的脂肪结构分解耗尽，以及随脂肪结构分解而发生的芳核排列有序度的增加，半焦内吸附孔位数量降低，表面积下降。建立了利用脂肪结构数量变化计算半焦内吸附孔位数量变化方法，从而建立了间接预测半焦表面积的模型，使基于有机大分子网络演变机理的煤热解过程孔隙结构演变模型在预测半焦比表面积方面具有了高、中、低温度区间的通用性，并适用于多种褐煤与高挥发性烟煤。

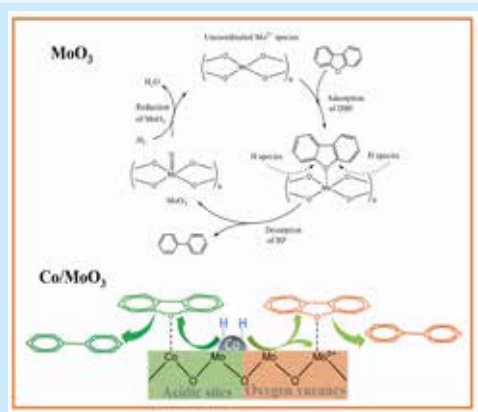
相关成果发表于 *AICHE J.* **2020**, 66, e16834。文章第一作者为杨赫博士，通讯作者为胡浩权教授，以上工作得到了国家重点研发计划项目（2016YFB0600301）及国家自然科学基金项目（21706025）的支持。

生物质选择性氢解制化学品研究新进展

随着石化资源的日益枯竭及利用过程中的环境污染问题，可再生的生物质吸引了世界范围内研究者的广泛关注。生物质催化加氢生成液体燃料或精细化学品是可再生能源利用的重要研究方向，其中生物质中 C-O 键的吸附活化是生物质转化的核心问题之一。目前，最为普遍的方法是利用催化剂的酸性位点进行 C-O 键的吸附。随着对催化反应认识的不断深入，研究发现配位不饱和的氧空位对 C-O 键的吸附活化效果更为显著。

近期，梁长海教授团队发现 MoO₃ 在 C-O 键吸附活化方面具有重要作用，使其在催化二苯并呋喃选择性氢解反应中展现出高的联苯选择性。通过改变 MoO₃ 表面钼物种的种类和数量发现催化活性位点是不饱和配位 Mo⁵⁺ 所产生的氧空位，而 Mo⁴⁺ 基本不具有催化活性。虽然 Mo⁵⁺ 物种对脱氧具有较高的选择性，但催化反应活性较低。进一步地利用 Co(Ni) 对 MoO₃ 催化剂进行修饰，可明显提高反应活性。根据表征结果发现 Co(Ni) 的修饰可明显促进 MoO₃ 的还原，产生更多活性的 Mo⁵⁺ 物种；同时 Co(Ni) 的修饰促使生成酸性的钼酸钴（镍）物种，从而促进了 C-O 键的吸附。由此得出，Co(Ni)/MoO₃ 催化剂具有双反应活性位点，即通过酸性位点和氧空位同时吸附 C-O 键进行催化反应。此外，Co(Ni) 金属的加入也提高了氢气的解离能力，高加氢活性的 Ni 使苯环发生了部分的加氢，而 Co 促进了氢解的发生。在 Co/MoO₃ 的催化作用下，联苯收率可达到 100%。相关工作以“Promotional effect of Co and Ni on MoO₃ catalysts for hydrogenolysis of dibenzofuran to biphenyl under atmospheric hydrogen pressure”为题发表在 *J. Catal.*, **2020**, 383, 311。

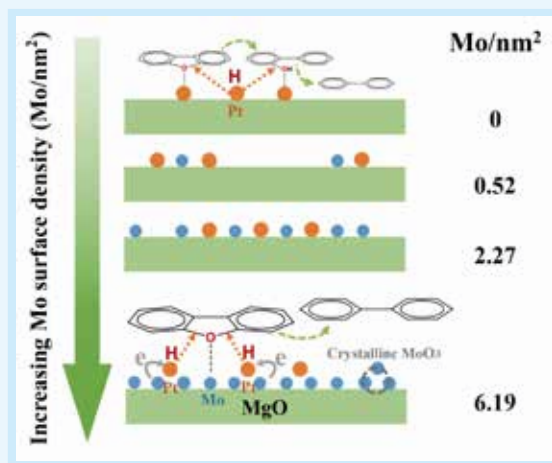
为进一步探究上述催化剂的应用前景，梁长海教授团队在上述催化剂进行了



300 小时稳定性实验。结果发现，MoO₃ 和 Co/MoO₃ 催化剂在反应中，发生钼物种的过度还原（生成 MoO₂）和积碳现象，从而使催化活性逐渐降低。其中，Co 对 MoO₃ 还原的促进作用，使钼物种还原的更为彻底，基本生成失活的 MoO₂；同时，钼酸钴的酸性也使积碳现象更为严重。然而，失活的催化剂可通过简单的空气焙烧后再生，并且保持原有的初始活性。催化剂的失活动力学分析表明，催化剂的失活存在两种阶段：第一阶段中，Co/MoO₃ 的失活速率明显高于 MoO₃；而在第二阶段中，Co/MoO₃ 的失活速率低于 MoO₃，这是由于已生成的 MoO_xC_yH_z 可以稳定钼物种，使其减少进一步地过度还原。相关工作以“Deactivation and regeneration study of a Co-promoted MoO₃ catalyst in hydrogenolysis of dibenzofuran”为题发表在 *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, 4313，并选为封面文章予以报道。

在上述研究基础上，为进一步缓和反应条件和理解反应机理，梁长海教授团队将钼作为亲氧性金属修饰 Pt/MgO，制备了不同钼含量的 Pt/MoO_x/MgO 催化剂。研究发现钼物种有利于 C-O 键的活化而铂有利于氢气的活化。这种双金属的协同效应可以改变了反应的路径，提高了脱氧性能。在 Pt/MgO 催化二苯并呋喃反应中，主要产物为含氧的邻苯基苯酚。随着钼量的增加，邻苯基苯酚进一步脱氧生成联苯，使联苯选择性可达到 100%。而催化剂活性呈现先增加后降低的火山型趋势。进一步研究表明，在低钼负载量时（< 2.27 Mo/nm²），高分散的钼物种有利于活性的提高；当钼量达到单层分散时（~3.5 Mo/nm²），催化活性最高；而超过单层分散后（> 6.19 Mo/nm²），钼物种聚集形成结晶的 MoO₃ 阻碍了反应分子的迁移，不利于反应的发生。分散的钼物种提高了催化剂的酸性，并促进了 Pt 电子密度的增大，这些主要发生于 Pt-MoO_x 的界面，也正是该氢解反应发生的场所。相关工作以“The role of oxophilic Mo species in Pt/MgO catalyst as extremely active sites for enhanced hydrodeoxygenation of dibenzofuran”为题发表在 *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, 2948-2960 上。

上述研究工作得到了国家重点研发计划（2016YFB0600305）的支持。第一作者张洁是化工学院 2017 级博士研究生，师从梁长海教授。



学术影响

实验室 8 位教授入选 2019 年中国高被引学者榜单

5 月 7 日，学术出版业巨头爱思唯尔 (Elsevier) 正式发布了 2019 年中国高被引学者 (Chinese Most Cited Researchers) 榜单，本次国内共有来自 242 所高校 / 科研单位 / 企业的 2163 位学者入选。精细化工国家重点实验室陆安慧、赵建章、彭孝军、孙立成、段春迎、吕小兵、梁长海、胡浩权 8 位教授位列其中。

据悉，2019 年中国高被引学者榜单的研究数据来自爱思唯尔旗下的 Scopus 数据库，Scopus 是全球领先的同行评议摘要引文数据库，收录了全球 5,000 多家出版商的超过 24,000 种期刊（其中中国大陆期刊超过 730 本），980 多万篇学术会议论文，22 万本书以及全球 5 大专利机构 4400 万条专利信息。覆盖自然科学、技术、工程、医学、社会科学、艺术与人文等学科。最早可追溯到 1823 年。

“高被引学者”作为第一作者和通讯作者，发表论文的被引总次数在本学科所有中国（大陆地区）的研究者中处于顶尖水平，入选“高被引学者”名单，意味着该学者在其所研究领域具有重要影响力，其科研成果为该领域发展作出了较大贡献。

地址：大连市高新区凌工路 2 号 大连理工大学西部校区 F 座 212 室 邮编：116024

电话（传真）：0411-84986292 E-mail: finechem@dlut.edu.cn

网址：http://finechem.dlut.edu.cn

